

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-6503

(P2002-6503A)

(43) 公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	ページ数(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	C 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/13		C 0 8 K 5/13	2 H 0 9 6
5/42		5/42	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	C 0 3 F 7/004	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-114812(P2001-114812)

(22) 出願日 平成13年4月13日(2001.4.13)

(31) 優先権主張番号 特願2000-115737(P2000-115737)

(32) 優先日 平成12年4月17日(2000.4.17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 加藤 英人

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72) 発明者 西川 和弘

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の高分子化合物であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる高分子化合物、(B) 酸発生剤、(C) 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を分子中に有する化合物を含有することを特徴とする波長300nm以上の紫外線を露光光源とするレジスト材料。

【課題】 本発明のレジスト材料によれば、特に300nm以上の紫外線露光により、高解像度、高感度で、しかも耐メッキ性に優れたパターンを形成することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の高分子化合物であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる高分子化合物、(B) 酸発生剤、(C) 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を分子中に有する化合物を含有することを特徴とする波長300nm以上の紫外線を露光光源とするレジスト材料。

【請求項2】 (A) 成分の高分子化合物が、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、酸不安定基が、式(1)のフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量3,000~300,000であることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1~8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を示す。また、xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。)

【請求項3】 (B) 成分の酸発生剤が、オキシムスルホネート化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載のレジスト材料。

【請求項4】 更に、(D) 塩基性化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のレジスト材料。

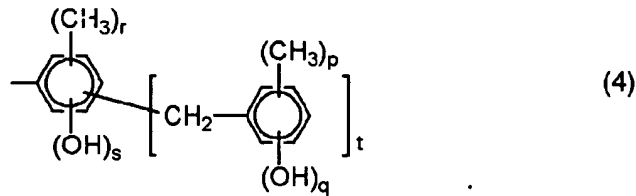
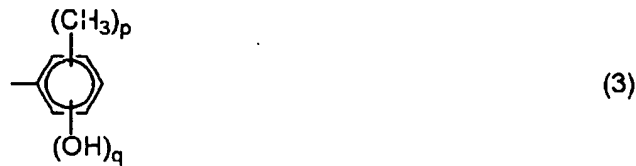
【請求項5】 更に、(E) 溶解促進剤として、フェノール性水酸基を有し、かつベンゼン環の数が2~20個であり、かつ、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が0.5~2.5である下記一般式(2)で示される低核体を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のレジスト材料。

## 【化2】



(式中、R<sup>3</sup>~R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、下記式(3)で示される基又は下記式(4)で示される基である。mは0~2の整数、nは0~2の整数であり、nが0の場合、mは1又は2である。Aは、nが0でかつmが1の場合、水素原子、メチル基又は下記式(3)で示される基であり、nが0でかつmが2の場合、一方がメチレン基又は下記式(5)で示される基で他方が水素原子、メチル基又は下記式(3)で示される基、nが1の場合、メチレン基又は下記式(5)で示される基である。nが2の場合、mが1のときはAはメチン基又は下記式(6)で示される基、mが2のときはAの一方がメチレン基又は下記式(5)で示される基で他方がメチン基又は下記式(6)で示される基である。)

## 【化3】



(式中、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$ はそれぞれ0～3の整数であるが、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 4$ 、 $u+v \leq 3$ である。)

【請求項6】 (i) 請求項1乃至5のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii) 次いで、加熱処理後、フォトマスクを介して、300nm以上の紫外線で露光する工程と、(iii) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 レジスト材料を基板上に塗布して形成したレジスト膜の膜厚が3～50 $\mu\text{m}$ である請求項6記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線(300nm以上)露光により、高感度で高解像度を与えるレジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】基板上にメッキによる配線パターン形成のために用いられる厚膜タイプ(3～50 $\mu\text{m}$ )のレジスト膜として、矩形性の高い良好なパターンプロファイル、高い耐メッキ性が求められる。従来より、この目的のためのレジストパターンニング法として、ノボラックタイプのレジスト材料を使い、 $g$ 線、 $i$ 線を光源とする露光装置でレジストパ

ターンを形成するという技術が広く用いられている。しかしながら、高厚膜に起因するレジスト膜の光吸収の増大により、低感度化し、それに伴う量産時のスループット低下が問題である。

【0003】また、近年の配線パターンの微細化に伴い要求される高解像化に対しても、上記のレジスト膜の吸収により、解像性、パターン形状に本質的な限界が見られるようになった。

【0004】更に、ノボラックタイプのレジスト材料では、メッキのベース上でパターンニングにおいて、裾引きがしばしば見られ、これは、レジストパターン形成後のメッキの形成に不具合を生じる原因となる。このため、広く用いられている $g$ 線、 $i$ 線等の紫外線を光源とする露光装置でパターンニング可能な高解像度、高感度で高耐メッキ性を併せ持つ高厚膜タイプ(3～50 $\mu\text{m}$ )のレジスト材料が求められている。

【0005】本発明は、従来技術の上記要望に応えたもので、微細なメッキ配線パターン形成に適した高解像度、高感度を有するレジスト材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、(A) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の高分子化合物であって、

該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる高分子化合物、(B) 酸発生剤、(C) 1, 2-ナフトキノンジアジスルホニル基を分子中に有する化合物、必要に応じて (D) 塩基性化合物、(E) 溶解促進剤を含有してなるレジスト材料が、紫外線露光により、高解像度、高感度で、特にNiFe膜基板上での掘引きに改善効果があること及び垂直性の高い良好なパターン形状及び高解像度が得られることを見出した。

【0007】特に、このレジスト材料は、高厚膜タイプのものであり、3～50μmの膜厚に形成しても優れた高解像度、高感度で、密着性が良好な高耐メッキ性を有する。即ち、本発明のレジスト材料が用いられるメッキによる配線パターンは、近年、高密度でのパターン形成が求められるようになっており、この要求に対してレジストパターンの狭線幅化によって、高密度の配線パターン形成が進められている。そして、この狭線幅化に伴う配線の容量を確保するために、厚膜化も同時に進めなければならない、このメッキ配線の厚膜化に対応するため、レジスト材料もより膜厚での形成が求められているが、本発明のレジスト材料がかかる要求に適したものであることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】従って、本発明は、[I] (A) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の高分子化合物であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる高分子化合物、(B) 酸発生剤、(C) 1, 2-ナフトキノンジアジスルホニル基を分子中に有する化合物を含有することを特徴とする波長300nm以上の紫外線を露光光源とするレジスト材料、[II] (A) 成分の高分子化合物が、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、酸不安定基が、式(1)のフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量3,000～300,000であることを特徴とする[I]記載のレジスト材料、

【化4】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を示す。また、xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。)

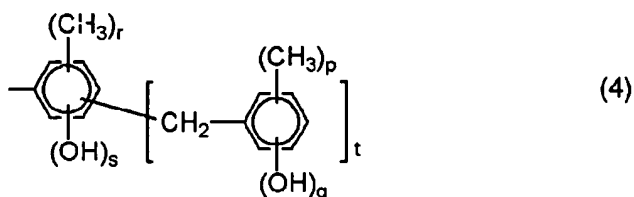
[III] (B) 成分の酸発生剤が、オキシムスルフォネート化合物であることを特徴とする[I]又は[II]記載のレジスト材料、[IV]更に、(D) 塩基性化合物を含むことを特徴とする[I]乃至[III]のいずれか1項記載のレジスト材料、[V]更に、(E) 溶解促進剤として、フェノール性水酸基を有し、かつベンゼン環の数が2～20個であり、かつ、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が0.5～2.5である下記一般式(2)で示される低核体を含むことを特徴とする[I]乃至[IV]のいずれか1項記載のレジスト材料、

【化5】



(式中、R<sup>3</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、下記式(3)で示される基又は下記式(4)で示される基である。mは0～2の整数、nは0～2の整数であり、nが0の場合、mは1又は2である。Aは、nが0でかつmが1の場合、水素原子、メチル基又は下記式(3)で示される基であり、nが0でかつmが2の場合、一方がメチレン基又は下記式(5)で示される基で他方が水素原子、メチル基又は下記式(3)で示される基、nが1の場合、メチレン基又は下記式(5)で示される基である。nが2の場合、mが1のときはAはメチン基又は下記式(6)で示される基、mが2のときはAの一方がメチレン基又は下記式(5)で示される基で他方がメチン基又は下記式(6)で示される基である。)

【化6】



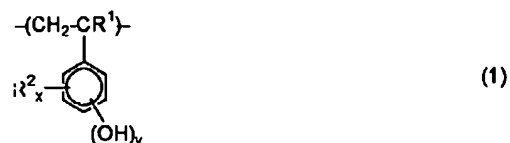
(式中、p、q、r、s、t、u、vはそれぞれ0～3の整数であるが、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 4$ 、 $u+v \leq 3$ である。)

〔VI〕(i)〔I〕乃至〔V〕のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii)次いで、加熱処理後、フォトマスクを介して、300nm以上の紫外線で露光する工程と、(iii)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法、〔VII〕レジスト材料を基板上に塗布して形成したレジスト膜の膜厚が3～50μmである〔VI〕記載のパターン形成方法を提供する。

【0009】以下、本発明につき更に詳細に説明する。本発明の(A)成分の高分子化合物は、酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の高分子化合物であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる高分子化合物であり、例えば下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、酸不安定基が、式(1)のフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下、好ましくは10～50モル%の割合である重量平均分子量3,000～300,000、好ましくは3,000～30,000の高分子化合物が用いられる。

【0010】

〔化7〕



【0011】ここで、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を示す。また、xは0又は正の整数、yは正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。

【0012】酸不安定基としては、種々選定されるが、特に、下記一般式(7)、(8)で示される基、ter-tert-アルキル基、トリアルキルシリル基、ケトアルキル基等であることが好ましい。

【0013】

〔化8〕



【0014】ここで、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>はそれぞれ独立して水

炭原子又は炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基を示し、 $R^{11}$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキル基であるか、又は $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^9$ と $R^{11}$ 又は $R^{10}$ と $R^{11}$ とは環を形成してもよい。環を形成する場合 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ はそれぞれ独立して炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキレン基を示す。

【0015】具体的には、式(7)の基として、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-sec-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の直鎖状もしくは分枝状のアセタール基、テトラヒドロフラン基等の環状のアセタール基等が挙げられ、好ましくは1-エトキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基が挙げられる。

【0016】式(8)において、 $R^{12}$ は炭素数4～12、好ましくは4～8、更に好ましくは4～6の3級アルキル基を示し、aは0～6の整数である。

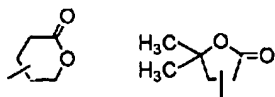
【0017】具体的には、式(8)の基として、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0018】また、上記tert-アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0019】トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルtert-ブチルシリル基等の各アルキル基の炭素数が1～6のものが、ケトアルキル基としては、3-オキシシクロヘキシル基や下記式で示される基等が挙げられる。

【0020】

【化9】



【0021】次に(B)成分の酸発生剤としては、オキシムスルホネート化合物、オニウム塩、 $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジアゾメタン誘導体、ジスルホン誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられるが、オキシムスルホネート化合物を好適に用いることができる。

【0022】具体的にはオキシムスルホネート化合物として、 $\alpha$ -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-フェ

ニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,4-ジクロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,6-ジクロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2-チエニルフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-トルエンスルホニルオキシイミノ)-3-チエニルアセトニトリル等が挙げられる。

【0023】オニウム塩としては、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等が挙げられる。

【0024】 $\beta$ -ケトスルホン誘導体としては、2-シ

クロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等が挙げられる。

【0025】ジアゾメタン誘導体としては、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

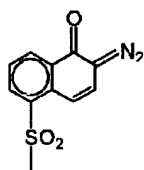
【0026】ジスルホン誘導体としては、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等が、スルホン酸エステル誘導体としては、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等が、イミド-イールスルホネート誘導体としては、フタルイミド-イールトリフレート、フタルイミド-イールトリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イールトリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イールトリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イール-n-ブチルスルホネート等が挙げられる。

【0027】酸発生剤の添加量は、(A)成分の高分子化合物80部(重量部、以下同じ)に対して0.5~1.5部、好ましくは1~8部である。0.5部より少ないと感度が悪い場合があり、1.5部より多いとレジスト材料の解像性が低下することがあり、モノマー成分が過剰となるために耐熱性が低下する場合がある。

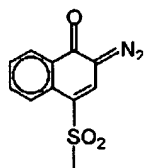
【0028】本発明の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を分子中に有する化合物としては、下記一般式(9)又は(10)で示される1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を分子中に有する化合物が挙げられる。

【0029】

【化10】



(9)



(10)

【0030】具体的には、上記、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基が導入される化合物として、トリ又はテトラヒドロキシベンゾフェノン、フェノール性水酸基を有する下記一般式(2)で示されるバラスト分子又は下記式(11)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が2,000~20,000、好ましくは

3,000~10,000の範囲であるノボラック樹脂が好適に用いられる。

【0031】

【化11】



(2)

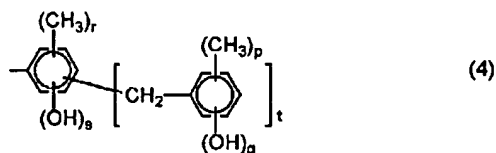
【0032】ここで、R<sup>3</sup>~R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、下記式(3)で示される基又は下記式(4)で示される基である。mは0~2の整数、nは0~2の整数であり、nが0の場合、mは1又は2である。Aは、nが0でかつmが1の場合、水素原子、メチル基又は下記式(3)で示される基であり、nが0でかつmが2の場合、一方がメチレン基又は下記式(5)で示される基で他方が水素原子、メチル基又は下記式(3)で示される基、nが1の場合、メチレン基又は下記式(5)で示される基である。nが2の場合、mが1のときはAはメチン基又は下記式(6)で示される基、mが2のときはAの一方がメチレン基又は下記式(5)で示される基で他方がメチン基又は下記式(6)で示される基である。

【0033】

【化12】



(3)



(4)



(5)



(6)

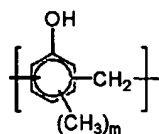
(式中、p、q、r、s、t、u、vはそれぞれ0~3の整数であるが、p+q≤5、r+s≤4、u+v≤3である。)

【0034】この場合、上記式(2)の低核体(バラスト分子)は、ベンゼン環の数が2~20個、より好ましくは2~10個、更に好ましくは3~6個であり、かつ、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が

0.5~2.5、より好ましくは0.7~2.0、更に好ましくは0.8~1.5のものであることが好適である。

【0035】

【化13】



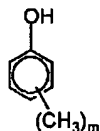
(11)

(式中、mは0~3の整数である。)

【0036】上記式(11)のノボラック樹脂は、下記式(12)で示されるフェノール類、具体的にはo-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノールなどの少なくとも1種のフェノール類とアルデヒド類とを通常の方法で縮合させることにより合成することができる。

【0037】

【化14】



(12)

(式中、mは0~3の整数である。)

【0038】この場合、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられるが、ホルムアルデヒドが好適である。

【0039】なお、上記式(12)のフェノール類とアルデヒド類との割合は、モル比で0.2~2、特に0.3~2の割合が好ましい。

【0040】上記1,2-ナフトキノンジアジドスルホン基が導入される化合物への1,2-ナフトキノンジアジドスルホン基の導入方法としては、1,2-ナフトキノンジアジドスルホンクロライドとフェノール性水酸基との塩基触媒による脱塩酸縮合反応を用いることが好ましい。式(2)のバラスト分子、トリ又はテトラヒドロキシベンゾフェノンの場合には、フェノール性水酸基の水素原子を1,2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換する割合は10~100モル%、好ましくは50~100モル%であり、式(11)のノボラック樹脂の場合、フェノール性水酸基の水素原子を1,2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換する割合は2~50モル%、好ましくは3~27モル%が好ましい。

【0041】1,2-ナフトキノンジアジドスルホン基を分子中に有する化合物の添加量は、(A)成分の高分子化合物80部に対して0.1~15部、好ましくは0.5~10部である。0.1部より少ないとレジスト材料の解像性が低下することがあり、15部より多いと

感度が悪い場合がある。

【0042】(D)成分の塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中の酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0043】このような塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホン基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0044】具体的には、第1級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン等が、第2級の脂肪族アミンとして、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン等が、第3級の脂肪族アミンとして、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン等が挙げられる。

【0045】混成アミン類としては、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が、芳香族アミン類及び複素環アミン類としては、アニリン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、キノリン、1,8-ジアザビスクロウンデセン等が挙げられる。

【0046】カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸、アラニン等が、スルホン基を有する含窒素化合物としては、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が挙げられる。

【0047】ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、ピペリジンエタノール等が挙げられる。

【0048】アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミ



ド等が、イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が挙げられる。

【0049】上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は(A)成分の高分子化合物80部に対して0~2部、特に0.01~1部を混合したものが好適である。配合量が2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

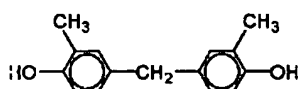
【0050】また、(E)成分の溶解促進剤としては、フェノール性水酸基を有し、かつベンゼン環の数が2~

20個、より好ましくは2~10個、更に好ましくは3~6個であり、かつ、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が0.5~2.5、より好ましくは0.7~2.0、更に好ましくは0.8~1.5のものである。上述した一般式(2)で示される低核体が挙げられる。このような低核体として具体的には、下記のものが挙げられる。

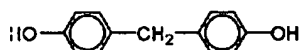
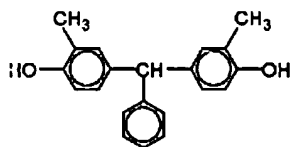
【0051】

【化15】

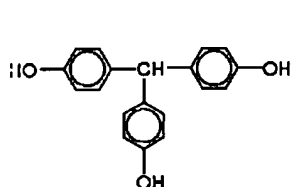
(i:-2)



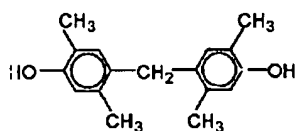
(i:-4)



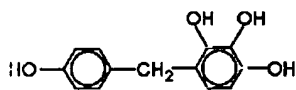
(i:-3)



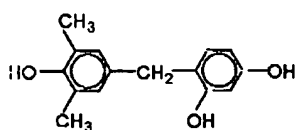
(i:-5)



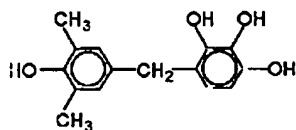
(i:-7)



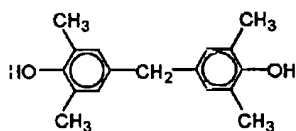
(i:-9)



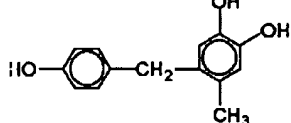
(i:-11)



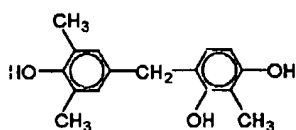
(E-6)



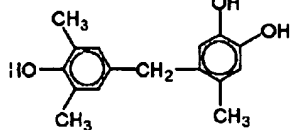
(E-8)



(E-10)



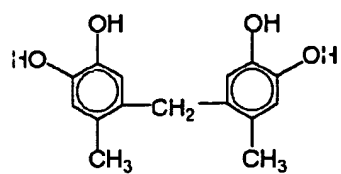
(E-12)



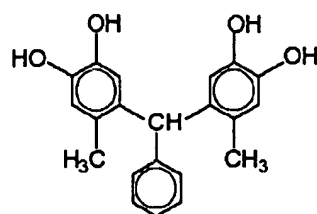
【0052】

【化16】

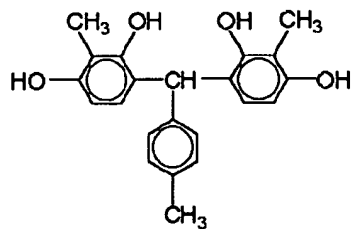
(E-13)



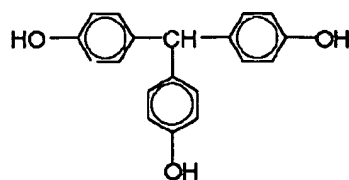
(E-14)



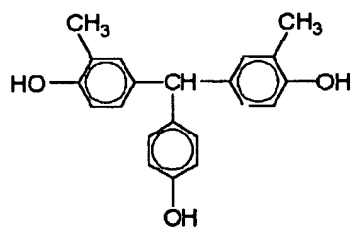
(E-15)



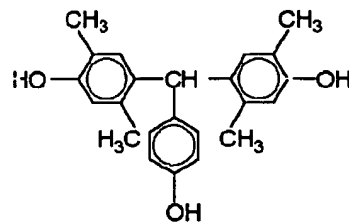
(E-16)



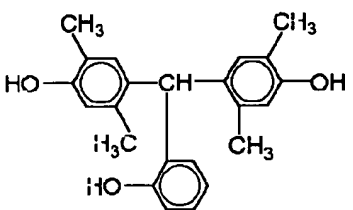
(E-17)



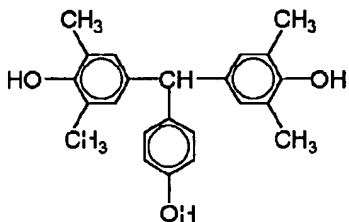
(E-18)



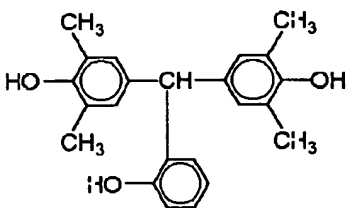
(E-19)



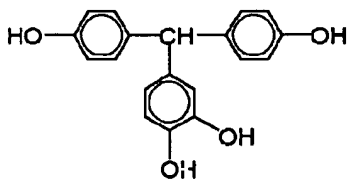
(E-20)



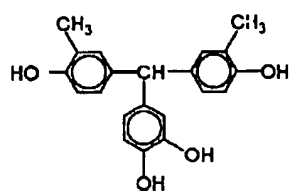
(E-21)



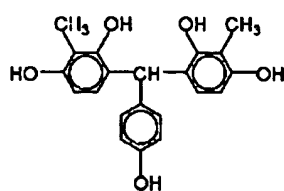
(E-22)



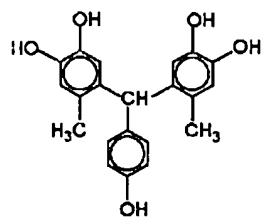
(E-23)



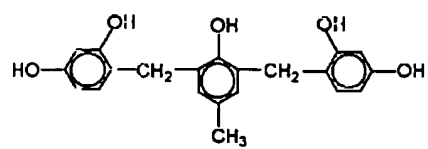
(E-24)



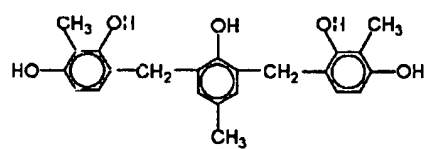
(E-25)



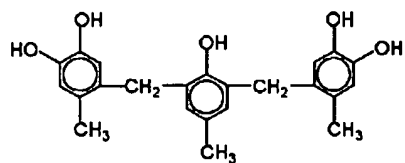
(E-26)



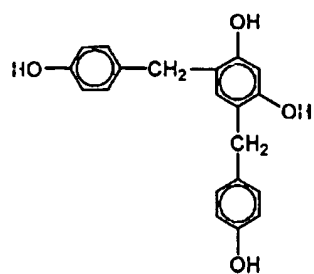
(E-27)



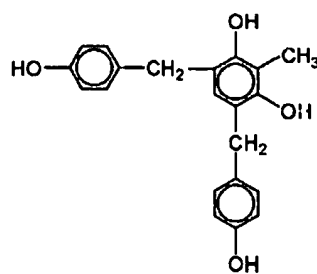
(E-28)



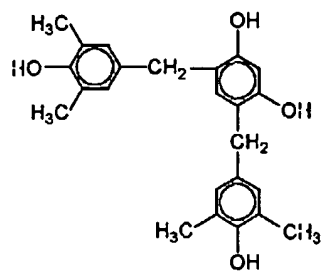
(E-29)



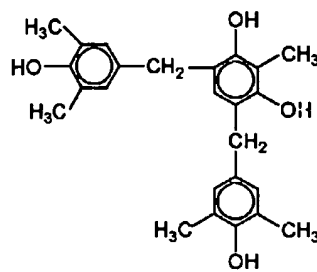
(E-30)



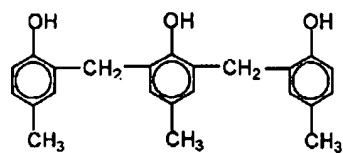
(E-31)



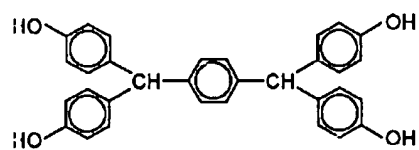
(E-32)



(E-33)



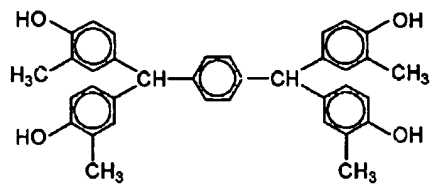
(E-34)



【0055】

【化19】

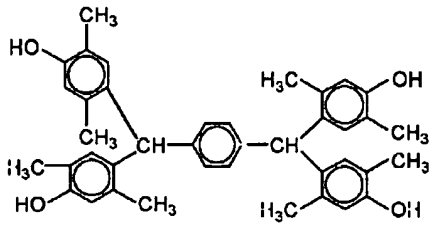
(E-35)



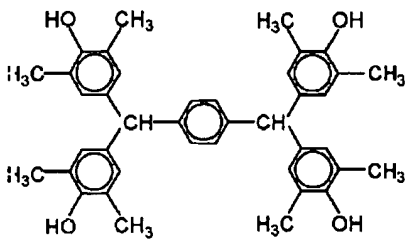
【0056】

【化20】

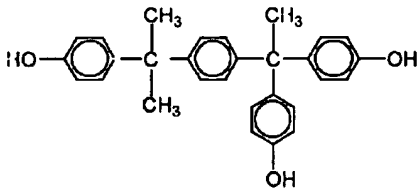
(E-36)



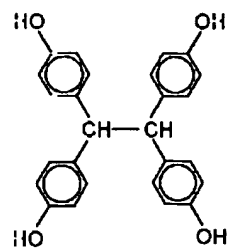
(E-37)



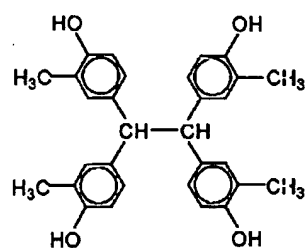
(E-38)



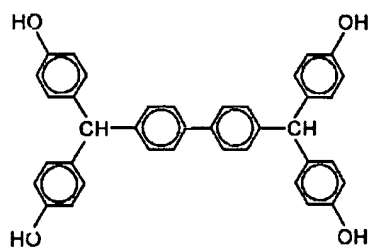
(E-39)



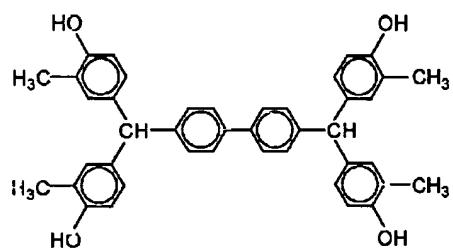
(E-40)



(E-11)

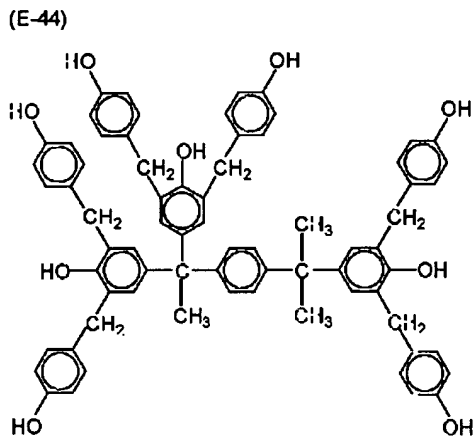
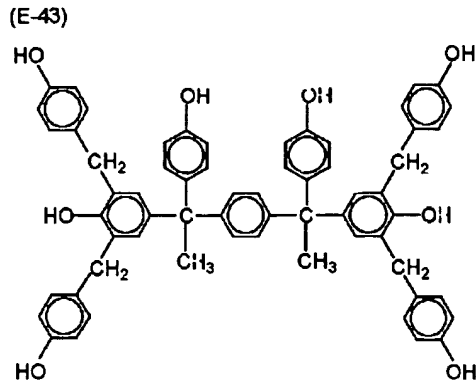


(E-12)



【0057】

【化21】



【0058】溶解促進剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は(A)成分の高分子化合物80部に対して0~10部、特に0.05~5部を混合したものが好適である。10部より多いと解像性及び耐熱性が低下する場合がある。

【0059】有機溶剤としては、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノンなどのケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノールなどのアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコール-tert-ブチルエーテルメチルエーテル(1-tert-ブトキシ-2-メトキシエタン)、エチレングリコール-tert-ブチルエーテルエチルエーテル(1-tert-ブトキシ-2-エトキシエタン)などのエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、β-メトキシイソ酪酸メチルなどのエステル類が挙げられる。

これらの中では、レジスト成分の溶解性が優れている1-エトキシ-2-プロパノール、もしくはレジスト成分の溶解性、安全性が優れているプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(α型、β型)が好ましく使用される。なお、上記有機溶剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0060】有機溶剤の添加量は、(A)成分の高分子化合物80部に対して90~600部が好ましく、より好ましくは100~500部である。

【0061】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤、基板からの乱反射を少なくするための吸光性材料を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0062】界面活性剤としては、非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキシド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えば、フロラド「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0063】吸光性材料としては、2-ベンゼンアゾ-4-メチルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノアゾベンゼン等のアゾ化合物やクルクミン等が挙げられる。

【0064】上記レジスト材料を用いてパターンを形成する方法としては、常法に従ってレジスト材料を基板上に塗布する。この場合、基板の種類に特に制限はないが、本発明はNiFe膜基板に有効である。また、そのレジスト膜厚は1~50μm、好ましくは3~50μm、より好ましくは3~30μm、更に好ましくは3~10μmとすることが望ましい。次いで、好ましくは90~130℃、1~10分間加熱した後、フォトマスクを介して露光するが、本発明において、露光は波長300nm以上の紫外線を用いる。露光量も特に制限されないが、1~1,000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~500mJ/cm<sup>2</sup>とすることができる。その後、必要に応じて、好ましくは100~130℃、1~5分間の加熱処理を行い、次いで現像液を用いて現像を行う。この場合、現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等の有機系アルカリ水溶液や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、メタホウ酸カリウム等の無機系アルカリ水溶液等を用いることができ

る。このようにして、ポジ型パターンを得ることができる。その後、基板上に銅、金、Fe、Ni、Co等の磁性材料、ハンダ等のメッキを施すことができる。

【0065】

【発明の効果】本発明のレジスト材料によれば、特に300nm以上の紫外線露光により、高解像度、高感度で、しかも耐メッキ性に優れたパターンを形成することができる。

【0066】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、各例において部はいずれも重量部である。

【0067】[合成例1, 2] ノボラック樹脂の合成  
攪拌機、コンデンサー、温度計を備えた3つ口フラスコ中にp-クレゾール64.8g(0.60モル)、m-クレゾール162.3g(1.50モル)、3,5-キシレノール110.1g(0.90モル)、37重量%

ホルムアルデヒド水溶液133.8g(1.65モル)及び重縮合触媒としてシュウ酸2水和物0.90g(7.2×10<sup>-3</sup>モル)を仕込み、フラスコをオイルバスに浸し、内温を100℃に保持し、1時間重縮合を行った。

【0068】反応終了後、1,500mlのメチルイソブチルケトン(MIBK)を加え、30分間攪拌した後、水層を分離し、MIBK層に抽出された生成物を900mlの純水で5回水洗し、分液した後、エバポレーターにて、4mmHgで150℃の減圧ストリップを行った。この結果、ノボラック樹脂A-1を245g得た。

【0069】また、表1に示すように原料フェノール類とホルムアルデヒドを用いてノボラック樹脂A-1と同様に合成し、ノボラック樹脂A-2を得た。

【0070】

【表1】

合成例	ノボラック樹脂	p-クレゾール (モル%)	m-クレゾール (モル%)	3,5-キシレノール (モル%)	Mw
1	A-1	20	50	30	6,000
2	A-2	60	40	—	3,000

【0071】[合成例3~5] 1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基導入ノボラック樹脂の合成  
遮光下で、攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた3つ口フラスコ中にノボラック樹脂A-1(OH当量124.4)150g(1.2モル)、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライド19.3g(0.072モル)、1,4-ジオキサン760gを仕込み、溶解した。この溶液に室温でトリエチルアミン8.0g(0.079モル)を滴下した。滴下終了後、10時間攪拌を続けた後、大量の0.12N塩酸水溶液

に投入して析出した樹脂を回収した。回収した樹脂を600gの酢酸エチルに溶解させ、200gの水で3回洗浄し、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、表2に示す1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニル基導入ノボラック樹脂C-1を140g得た。

【0072】また、表2に示す原料を用い、上記と同様にして1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニル基導入ノボラック樹脂C-2、C-3を得た。

【0073】

【表2】

合成例	NQD基導入 ノボラック樹脂	ノボラック樹脂	NQD基導入 (モル%)
3	C-1	A-1	6
4	C-2	A-1	15
5	C-3	A-2	10

\* NQD基: 1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニル基

【0074】[実施例、比較例] 下記式(Polymer-1~3)及び上記A-1で示されるベース樹脂、下記式(PAG-1)で示される酸発生剤、上記C-1~3及び下記式(C-4~6)で示される1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を分子中に有する化合物、下記式(E-16、E-34)で示される溶解促進剤、表3, 4に示す塩基性化合物(表中TEAはトリエタノールアミンを示す)、更に界面活性剤フロラード「FC-430」0.1部を表3, 4に示す有機溶剤に溶解し、均一溶液とした後、0.2μmのメンブランフィルターにて濾過し、レジスト溶液を調製した。

【0075】得られたレジスト溶液をNiFeパーマロイ基板上にスピンコートし、ホットプレート上で120℃で300秒間のソフトベークを行い、厚さ6.0μmのレジスト膜を形成した。

【0076】次に、レチクルを介してi線用ステッパー(ニコン社、NSR1755i7ANA=0.50)を用いて露光し、100℃で120秒間のPEB(露光後ベーク)を行った後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液で300秒間の現像後、純水リンス、乾燥を行い、ポジ型パターンを得た。

【0077】得られたレジストパターンのうち3.0μmのラインアンドスペースが1:1で解像する露光量を



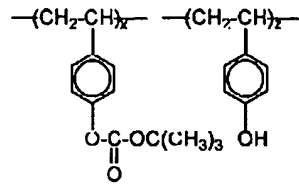
最適露光量（感度： $E_{0p}$ ）として、この露光量において、パターンのトップ部の膜減りがなく、ボトム部が分離しているラインアンドスペースの最小線幅を解像度とした。レジスト材料組成を表3、4に、実施例及び比較

例の評価結果を表5、6に示す。

【0078】

【化22】

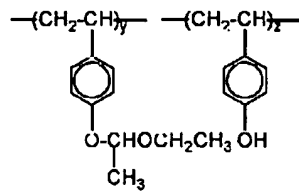
Polym-1



$$x/(x+z)=0.20$$

$$Mw=15,000$$

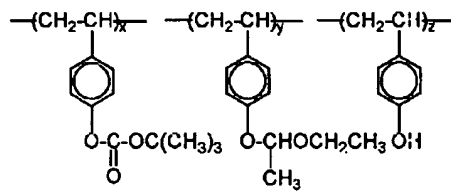
Polym-2



$$y/(y+z)=0.25$$

$$Mw=10,000$$

Polym-3



$$x/(x+y+z)=0.15$$

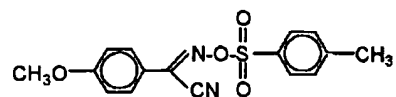
$$y/(x+y+z)=0.13$$

$$Mw=10,000$$

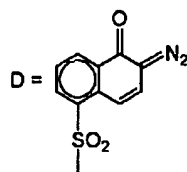
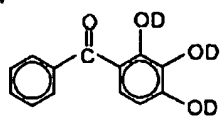
【0079】

【化23】

PAG-1

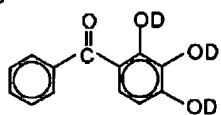


C-4



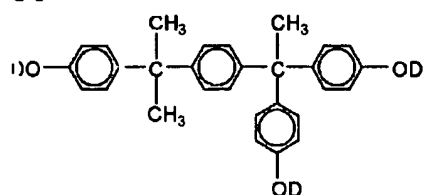
(以下、NQD という)

C-5



D = H 又は NQ1)  
[NQD] / [1] = 0.60

C-6

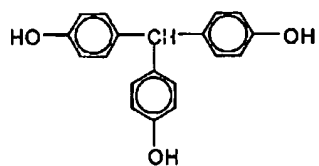


1) = H 又は NQ1)  
[NQD] / [D] = 0.60

【0080】

【化24】

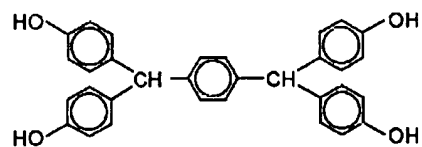
13-16



【0081】

【表3】

13-34



実施例	へ-ス樹脂	酸発生剤	感光剤	塩基性化合物	添加剤	有機溶剤
1	Polym-1 (80)	PAG-1 (2.0)	C-4 (1.0)	N-メチルピリドン (0.20)	—	PGMFA (150)
2	Polym-1 (80)	PAG-1 (2.0)	C-5 (1.5)	TEA*** (0.15)	—	EL/BA** (150)
3	Polym-1 (80)	PAG-1 (2.0)	C-6 (2.0)	TEA (0.15)	E-34 (3.0)	PGMFA (150)
4	Polym-2 (80)	PAG-1 (2.0)	C-5 (2.0)	TEA (0.15)	—	PGMFA (150)
5	Polym-2 (80)	PAG-1 (2.0)	C-6 (1.5)	N-メチルピリドン (0.15)	—	EL/BA (150)
6	Polym-2 (80)	PAG-1 (1.5)	C-2 (2.0)	TEA (0.15)	E-16 (3.0)	PGMFA (150)
7	Polym-2 (80)	PAG-1 (2.0)	C-1 (1.0) C-4 (1.0)	TEA (0.15)	—	PGMFA (150)
8	Polym-3 (80)	PAG-1 (2.0)	C-4 (2.0)	TEA (0.15)	—	PGMFA (150)
9	Polym-3 (80)	PAG-1 (2.0)	C-5 (2.0)	TEA (0.15)	E-16 (3.0)	PGMFA (150)
10	Polym-3 (80)	PAG-1 (2.0)	C-3 (3.0)	TEA (0.10)	—	EL/BA (150)

\*\* EL/BA (乳酸エチル/酢酸ブチル) = 85/

【0082】

15

【表4】

\*\*\* TEA: トリエタノールアミン

比較例	へ-ス樹脂	酸発生剤	感光剤	塩基性化合物	添加剤	有機溶剤
1	Polym-1 (80)	PAG-1 (2.0)	—	TEA (0.15)	—	PGMEA (150)
2	Polym-1 (80)	PAG-1 (2.0)	C-6 (2.0)	—	—	PGMEA (150)
3	A-1 (80)	—	C-5 (15.0)	—	—	EL/BA (150)

【0083】

【表5】

実施例	感度 $E_{ap}$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m)	プロフィール
1	40	1.0	矩形
2	90	1.0	矩形
3	84	1.0	矩形
4	95	1.0	矩形
5	42	1.0	矩形
6	90	1.0	矩形
7	88	1.0	矩形
8	90	1.0	矩形
9	86	1.0	矩形
10	96	1.0	矩形

【0084】

【表6】

比較例	感度 $E_{ap}$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m)	プロフィール
1	25	1.0	湾曲状
2	25	1.0	湾曲状、T-トップ
3	650	1.5	順テーパー

## フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
G 0 3 F	7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
	7/38	5 0 1	7/38 5 0 1
		5 1 1	5 1 1
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
(72)発明者	平野 禎典 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内	Fターム(参考)	2H025 AA01 AA02 AA03 AB15 AC01 AD03 BE00 BE01 BE10 BG00 CB17 CC20 FA01 FA12 2H096 AA26 BA11 DA01 EA02 FA01 4J002 AA031 BC121 CC041 DF008 EB006 EJ019 EJ039 EJ049 EN028 EN068 EN108 EN118 EP018 EQ016 EU028 EU048 EU058 EU138 EV216 EV236 EV237 EV246 EV296 GP03
(72)発明者	竹村 勝也 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内		